

6. Mhetras, S., Han, J.-C., Huth, M. (2014). Heat Transfer and Pressure Loss Measurements in a Turbulated High Aspect Ratio Channel With Large Reynolds Number Flows. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 6 (4), 041001. doi: 10.1115/1.4027299

7. Aly, W. I. A. (2014). Computational Fluid Dynamics and Optimization of Flow and Heat Transfer in Coiled Tube-in-Tube Heat Exchangers Under Turbulent

Flow Conditions. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 6 (3), 031001. doi: 10.1115/1.4026120

8. Farsad, E., Abbasi, S. P., Zabihi, M. S. (2014). Fluid Flow and Heat Transfer in a Novel Microchannel Heat Sink Partially Filled With Metal Foam Medium. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 6 (2), 021011. doi: 10.1115/1.4025823

Рекомендовано до публікації д-р техн. наук Карвацький А. Я.

Дата надходження рукопису 17.02.2015

Двойнос Ярослав Григорович, кандидат технічних наук, старший викладач, кафедра машин та апаратів хімічних і нафтопереробних виробництв, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: xasma@ukr.net

Хотинецький Максим Іванович, кафедра машин та апаратів хімічних і нафтопереробних виробництв, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: maxenuch@i.ua

УДК 621.315.592

DOI: 10.15587/2313-8416.2015.39154

МОДЕЛЬНЕ ВІДОБРАЖЕННЯ СТВОРЕННЯ ФРОНТАЛЬНИХ ШАРІВ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

© В. Ю. Єрохов

Для отримання фронтальних функціональних шарів сонячних елементів (СЕ) був зроблений глибокий аналіз існуючих моделей пористого кремнію. Відібрані моделі, максимально дієві для створення ефективного та рентабельного покриття на основі пористого кремнію (ПК) і максимально адаптовані до процесів створення кремнієвих сонячних елементів. Використання шарів ПК, отриманих на основі модельного представлення, спростить технологічний цикл, зменшить вартість виробу та підвищить експлуатаційні характеристики, тобто дозволить підвищити ефективність технології виготовлення сонячних елементів

Ключові слова: антивідбивне покриття, пористий кремній, модельне представлення, електрохімічне травлення, фотоелектричний перетворювач

For obtaining the frontal functional layers of solar cells (SC) was made deep analysis of existing models of porous silicon. The selected models are most effective to create an efficient and cost-effective coating on porous silicon and best adapted to the processes of creating silicon solar cells. Using layers of porous silicon obtained from the model representation simplify the work cycle, reduce product cost and improve performance that will increase the efficiency of manufacturing technology of solar cells

Keywords: antireflective coating, porous silicon, model representation, electrochemical etching, solar cell

1. Вступ

В результаті інтенсивного розвитку ФЕП сонячної енергії за три останні десятиліття стало широким впровадження сонячних елементів для живлення різноманітних малопотужних електронних пристроїв, систем наземного електроживлення, а також потужних фотовольтаїчних станцій. Прагнення до зниження вартості і підвищення технічних і фотоелектричних параметрів веде до розробки нових систем. Внаслідок відносно великого показника заломлення кремнію фронтальна поверхня кремнієвих ФЕП відбиває значну частину випромінювання з довжиною хвилі 0,4...1,1 мкм.

Ефективним способом зменшення втрат, обумовлених відбиванням випромінювання можуть слу-

гувати антивідбивні покриття (АВП) і текстури нанесені на фронтальну поверхню ФЕП. Вибір оптимальної поверхні кремнієвих фотоелементів обумовлено наступними факторами [1]:

– неспівпаданням положення максимуму спектрального розподілу енергії випромінювання джерела світла і максимуму спектральної чутливості фотоелемента;

– дисперсією показника заломлення кремнію; невеликими розмірами і нерівностями робочої поверхні, що не дозволяє використати деякі з методів нанесення АВП;

– залежністю форми кривої спектральної чутливості ФЕП від глибини залягання *p-n*-переходу та параметрів нанесеної плівки.

Усі ці фактори необхідно враховувати при виборі технологічного методу отримання фронтальної поверхні ФЕП.

Існують різні методи нанесення АВП для фронтальної поверхні:

- 1) хімічне і електрохімічне травлення поверхні кремнію;
- 2) високотемпературне окислення кремнію;
- 3) нанесення антивідбивного покриття термічним випаровуванням у вакуумі;
- 4) інші.

Застосування цих методів (хімічного і електрохімічного травлення поверхні кремнію та просвітлення кремнієвих ФЕП окисленням кремнію при високій температурі) дозволяє отримати технологічні методи які вже десятки років використовуються, так і перейти до новітніх нанотехнологічних методів і при тому отримати прогнозування вихідних параметрів ФЕП.

Для АВП спосіб нанесення термічним випаровуванням у вакуумі дає можливість отримати багато шарів з різних матеріалів (з різними показниками заломлення). До них, наприклад, відноситься TiO_2 , що володіє потрібним для просвітлення кремнію показником заломлення $n_{\text{TiO}_2}=2,2$. Також цим методом можна отримати АВП з наступних речовин: фтористий магній MgF_2 ($n_{\text{MgF}_2}=1,38$), двоокис олова SnO_2 ($n_{\text{SnO}_2}=1,7$), моноокис кремнію SiO ($n_{\text{SiO}}=1,9$), моноокис кремнію SiO_2 ($n_{\text{SiO}_2}=1,7$), двоокис кремнію SiO_2 ($n_{\text{SiO}_2}=1,44$), двоокис церію CeO_2 ($n_{\text{CeO}_2}=2,2$), сірчастий цинк ZnS ($n_{\text{ZnS}}=2,3$) (значення показника заломлення n приводяться для довжини хвилі $\lambda=0,8$ мкм). Недоліком цього методу є те, що деякі шари не вдається отримати досить прозорими в спектральній області $0,4 \dots 1,1$ мкм, що обумовило часткове розкладання речовини, що випаровується в процесі нанесення.

Слід зауважити, що недоліком нанесення багатошарового АВП шляхом термічного випаровування у вакуумі є те, що нанесені плівки різних матеріалів мають строго визначений показник заломлення, і тому потрібно знаходити інші, більш перспективні технології формування АВП. Таким може бути технологія формування функціональних АВП на основі пористого кремнію, а також текстури, де можна змінювати більшість технологічних параметрів його отримання, що є величезним технологічним досягненням для створення фронтальної поверхні сонячного елемента.

2. Постановка проблеми

Мета даної роботи була розробка фронтальних функціональних шарів фотоелектричних перетворювачів електрохімічними і хімічними технологіями пористого кремнію для отримання ефективних та рентабельних технологічних процесів в виробництві ФЕП сонячного світла, яке повинно бути максимально адаптоване до процесів створення кремнієвих сонячних елементів (СЕ).

Для досягнення поставленої мети ставилися наступні завдання:

1. Аналіз існуючих моделей пористого кремнію;

2. Відбір моделей максимально дієвих для створення ефективного та рентабельного покриття на основі пористого кремнію;

3. Розробка моделі пористого кремнію для ефективного та рентабельного покриття, яке повинно бути максимально адаптоване до процесів створення кремнієвих сонячних елементів;

4. Розгляд технологічних аспектів отримання пористого кремнію для фронтальної поверхні сонячного елемента.

3. Літературний огляд

Нас повинно цікавити питання «Який саме хімічний або фізичний механізм прискорює або уповільнює процес травлення кремнію в різних місцях пори, формуючи в результаті стінку між сусідніми порами?». При тому, яким чином параметри анодного травлення, склад електроліту і властивості кремнієвої підкладки можуть впливати на властивості пористого кремнію: діаметр його каналу, його пористість, напрям зростання окремої пори і т. д. При цьому ми повинні певним чином описати хімічні і електрохімічні реакції, які відбуваються на межі кремній/електроліт і в його порі, а створена нами модель формування функціонального пористого кремнію повинна дати відповідь на це питання.

Для пояснення властивостей пористого кремнію дослідники запропонували ряд моделей, що пояснюють можливі механізми виникнення пор в шарах пористого кремнію. Ці моделі можна розділити на декілька груп:

а) моделі, що описують квантове обмеження носіїв заряду в Si кристалітах нанометричного розміру [2];

б) моделі, що описують локалізовану емісію, що викликана полісіланами Si або гідридами, які утворюються на поверхні пористого кремнію під час його росту, внаслідок пасивації обірваних зв'язків по поверхні [3];

в) моделі, що описують утворення специфічного класу Si-O-H з'єднань (силоксени) [4];

г) моделі, в яких поєднано теорії квантового обмеження носіїв та існування ділянок з локальними дефектами по поверхні [5] так звані гібридні моделі, які більш досконало описують оптичні властивості пористої плівки.

За останні декілька десятиліть в літературі можна знайти багато оглядів присвячених проблемі пористого кремнію, технології його отримання і механізмам формування пористих структур, які ми звели в один сумарний рисунок, що може дати, величезну основу для аналізування і майбутнього моделювання, чим ми і скористувались (рис. 1). Природно, різні огляди автори класифікували використовуючи різні підходи, такі як «математичні», «хімічні» або «фізичні» [6], пізніші роботи класифікували розмірною пористістю (мікропори, мезопори, макропори), а також використовували універсальні модельні підходи.

4. Максимально дієві моделі створення ефективного та рентабельного покриття

4.1. Універсальні моделі пороутворення

Якщо припускати, що процес пороутворення можна описати за допомогою однієї єдиної моделі, в яку вкладається як стадія зародження, так і всі стадії зростання пори, то природно ця модель відносилась до групи універсальних моделей. На більш ранніх розробках – механізми дифузійної агрегації була запропонована моделі комп'ютерного моделювання

морфології пористої структури [7]. Через збіднений шар до активних областей на поверхні підкладки кремнію відбувається дифузія дірок при подальшій їх участі в реакції розчинення. В термінах випадкової дифузії дірок, в режимі обмеження їх швидкості пояснюється зростання і розгалуження пор. Остаточний результат анодного травлення, який визначає морфологію пористої структури, залежить від характеристичної дифузійної довжини, яка є функцією концентрації легуючої домішки, напруги і т. д.

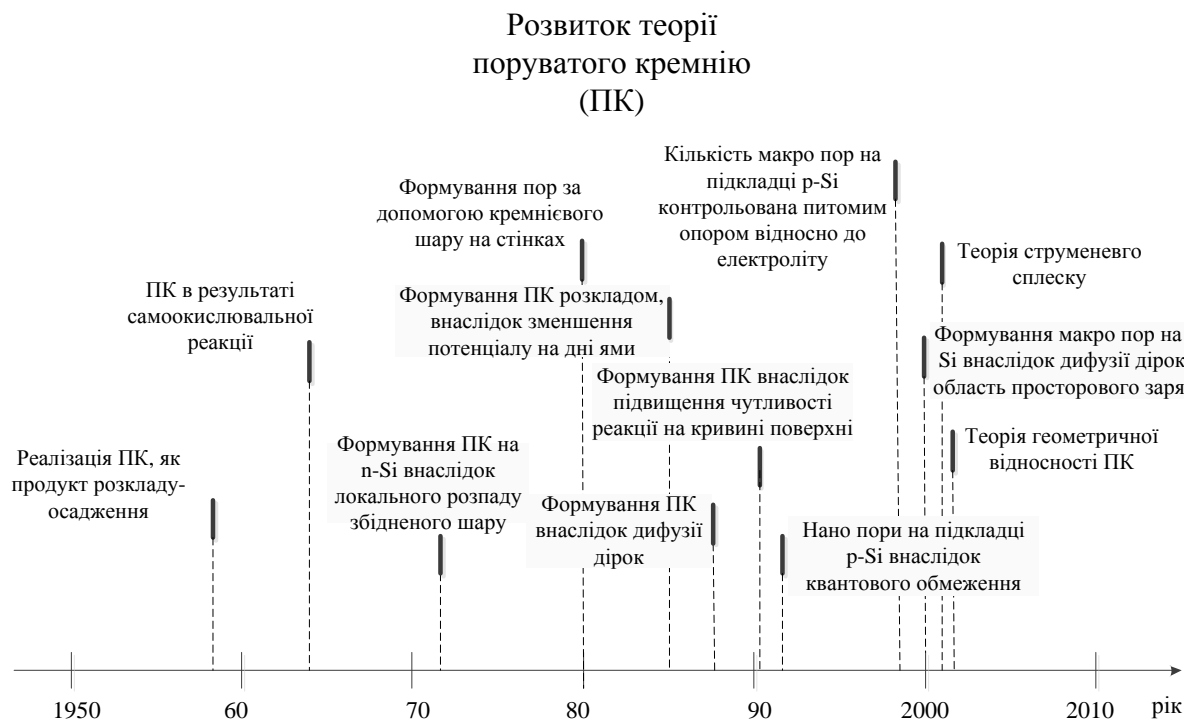


Рис. 1. Розвиток теорій пористого кремнію за останні 50 років

Вищевикладена модель отримала розвиток в моделі запропонованій Пархутіком в роботі [8], при тому на дні пори присутня віртуальна пасивна плівка, яка перешкоджає прямому контакту електроліту з підкладкою. Як результат неперервного розчинення кремнію з'являється поверхневий шар, і/або подвійний шар, на поверхні підкладки кремнію, де і формуються пори в результаті збільшення напруженості поля і подальшого розчинення цього шару. Якнайповніше враховані всі процеси що протікають на межі кремній/рідина в моделі [9] в якій, використовуючи струмові осциляції на вольт-амперних характеристиках можна отримати формування нано-, мезо-, і макропори залежно від орієнтації кристала. Коли локальна напруженість поля стає досить високою, починає текти локальний струм («current burst»- струмовий сплеск). Потік струму через межу кремній/електроліт є просторово і тимчасово неомогенним. Проходження струму викликає зростання оксиду. При досягненні ним певної локальної товщини зростання оксиду зупиняється і локальний струм в цьому місці зменшується. Хімічний розчин електроліту розчиняє оксид і його товщина зменшується. Цикл вступає в нову фазу і так далі. Описані явища

відбуваються з різною фазою і в різних місцях оброблюваної поверхні, але при цьому макроскопічний струм, який проходить сумарно через поверхню підкладки зразка, залишається постійним. Перколяційні процеси приводять до формування пористої структури з синусоїдально змінним діаметром пори по глибині зразка, які можуть викликатися макроскопічними осциляціями струму. Тут же приділяється особлива увага процесу гідрогенізації пор і функціональному моделюванню цього процесу в тимчасовому і просторовому елементі. Відмічено, що при проведенні технологічного процесу отримання пористої структури зразка, гідрогенізація може бути одною з основних синхронізуючих сил при формуванні структури, оскільки корелює з синусоїдальними сплесками струму. Найбільшу важливість для практичного застосування має прогноз діаметра пори, товщини стінки, швидкості формування пор і інші параметри. Деякі частотні залежності формування макропор від зовнішніх параметрів ця модель може пояснити, але є дуже загальною для практичного застосування для великої кількості експериментальних результатів. Ми багато використали елементів цієї моделі при розробці своїх механізмів травлення, гідрогенізації і інше.

4. 2. Моделі аналізу лінійної стабільності

До аналізу лінійної стабільності слід віднести моделі, які об'єднують явища транспорту дірок в напівпровіднику і іонів в електроліті. Нестабільність планарної поверхні і розвитку на ній малих збурень вирішується як математичне завдання для процесів зародження пор на поверхні кремнію. Ці моделі, які формуються на первинній стадії формування пористого кремнію, вперше запропонував Valance [10], Kang і Jorne [11], і розвинув Chazalviel і in.[12]. Вони передбачають розмір характеристичної структури, який може бути порівняний з шириною області просторового заряду, що виникає в напівпровіднику в режимі збіднення. Ці моделі не можуть бути використані для пояснення процесу зростання пор в потрібному напрямі і це є їх головним недоліком.

Затравочний ансамбль макропор на поверхні напівпровідників і металів був представлений на основі дефектно-деформаційного механізму спонтанного утворення [13], заснований на уявленні про генерацію в приповерхневому шарі кристала, що піддається травленню, точкових дефектах (міжвузлів і вакансій) на стадії зародження пор при травленні. Латеральні потоки міжвузлів індукованих самоузгодженою дефектно-індукованою деформацією виконують наступний етап. Така дефектно-деформаційна нестійкість приводить до наростання в часі рельєфу поверхні з скупченнями межвузлів у виступах рельєфу [14]. Решітку, сінфазну з решіткою міжвузлів, утворюють вакансії, що генеруються в процесі травлення, які збираються в западинах поверхневого рельєфу. В результаті спонтанного порушення симетрії дефектно-деформаційної системи відбувається виділення вектора поверхневої дефектно-деформаційної решітки, величина і напрям якої відповідають відстані і розташуванню кластерів вакансій. В результаті формується гексагональна дефектно-деформаційна структура завдяки нелінійним парним взаємодіям дефектно-деформаційних решіток одна з одною, яка генерується суперпозиціями трьох поверхневих дефектно-деформаційних решіток з хвиловими векторами, створюючими на поверхні правильний трикутник. В результаті дефектно-деформаційної нестійкості утворюється стаціонарна гексагональна періодична дефектно-деформаційна структура, на що вказав нелінійний комп'ютерний аналіз [15] плівкової дефектно-деформаційної моделі [16] на ізотропній поверхні, таким чином, що глибоке анодне травлення пор на другій стадії травлення йде по скупченнях вакансій, які утворюють гексагональну комірчасту поверхневу структуру нуклеаційних центрів.

Транспорт дірок у напрямку до межі напівпровідник/електроліт з погляду на обмеження швидкості дірок описують моделі стаціонарного зростання пор, що і є особливістю цих моделей. Не враховуються в даних моделях електрохімічні чинники типу: транспорт в електроліті або процеси адсорбції іонів з електроліту на кремнії. Теоретична база для кремнію n-типу провідності виявилась

найбільш розвинена, оскільки останні декілька десятиліть більша увага приділялась саме для кремнію даного типу, ніж р-типу. Дослідження процесів травлення n-кремнію привели до широкого розповсюдження теоретичної моделі, заснованої на домінуючій ролі області просторового заряду (ОПЗ) [17]. Формула, яка пов'язує щільність анодного струму на дні окремої пори із загальною щільністю анодного струму була виведена на основі цієї моделі.

4. 3. Комплексна модель

У той же час, для глибшого розуміння процесів анодизації кремнію р-типу провідності, була необхідна розробка моделі, яка враховує, що основні носіями заряду в напівпровіднику. Тому була розширена комплексна модель Lehmann'a, розроблена для n-типу кремнію, в роботі Lehmann'a і Ronnebeck'a [18], для пояснення формування макропор в кремнії р-типу провідності. При формуванні макропористого кремнію у фтористоводневої кислоти в процесі анодизації дана модель розглядає кремнієвий електрод в стані збіднення, подібно до твердотільного діода Шоттки. Тому, формування макропор в р-типі кремнію можна пояснити, якщо розглянути перенесення електронів і дірок під час переходу зарядів через діод Шоттки з неплоскою межею. Прямий струм діода Шоттки визначається дифузією носіїв, термоелектричною емісією або тунелюванням дірок. Моделювання показує, що формування макропор в р-типі кремнію в розчинах фтористоводневої кислоти відбувається завдяки збільшенню щільності дифузійного струму на дні пори порівняно з плоскою ділянкою. Природа цього збільшення пов'язана з геометрією дна пори, яка створює мінімальну ширину області просторового заряду на кінці пори, і, отже, максимальний градієнт концентрації дірок. Якщо відстань між порами зменшується і стає менше подвоєної ширини ОПЗ, то в стінці між сусідніми порами концентрація дірок також зменшується, а процес розчинення сповільнюється. Згідно цієї моделі формування пор пригнічується, якщо перенесення заряду здійснюється за рахунок переважання процесів термоелектронної емісії, яка чутлива до висоти бар'єру і не чутлива до його ширини.

4. 4. Модель розподілу електричного поля поблизу дна пори

Розрахунок розподілу електричного поля поблизу дна пори дозволяє модель, яку запропонував Zhang [19], вона також дозволяє пояснити причину локального розчинення кремнію. Постулюється ідея, що зростання пористого кремнію відбувається при конкуренції двох реакцій. Перша реакція пов'язана з формуванням анодного оксиду і його підбурюванням. У другому випадку відбувається формування пористого кремнію через пряме розчинення кремнію в HF. Співвідношення між цими реакціями приводить до формування пористого кремнію або електро-поліровки поверхні. За-

лежність морфології порис-того кремнію від щільності струму і від рівня легування кремнію, пояснюються в термінах впливу цих змінних на висоту потенційного бар'єру при тунелюванні електрона у напрямі до дна пори. На базі цієї моделі була створена власна модель і розраховані необхідні параметри.

4. 5. Модель квантового обмеження носіїв заряду

Для кремнію p-типа Lehmann і Goosel [20] розробили модель, яка припускає, що із-за невеликого розміру кристалітів в стінках між порами відбувається квантове обмеження носіїв заряду, і як результат швидкість травлення стінок сповільнюється. Описане явище пов'язане з тим, що в тонких квантових нитках або ще тонших стінках, ширина забороненої зони збільшується, і проникати діркам в область між порами важко. Ця модель є такою, що зараз найчастіше вживається для пояснення формування мікропористих структур, тоді як для пояснення, наприклад, макропористих структур дана модель не підходить.

4. 6. Використання моделей пороутворення для електрохімічного процесу формування макропор

Окрім перерахованих механізмів в літературі також описані механізми, в яких формування рельєфу обумовлене впливом механічної напруги на процес пороутворення [21, 22] або насиченням поверхневих шарів кремнієвими вакансіями.

Таким чином, існуючі моделі і механізми формування макропор в кремнії в даний час не можуть пояснити всіх експериментальних даних. Навіть широко використовувана модель Лехманна розвинена для n-типу кремнію, не може пояснити деякі з них. Крім того, здається більш вірогідним, що електрохімічний процес формування макропор має все-таки більш всеосяжну природу. Отже, глибше розуміння електрохімічних процесів в макропорах, що проходять під час формування в кремнієвій підкладці, вимагає більшої кількості експериментальних даних і уважнішого їх вивчення.

5. Технологічні аспекти отримання пористого кремнію і створення моделі пористої структури

Розглядаючи і аналізуючи методи формування пористих структур на поверхні кремнію при створенні сонячних елементів, можна відзначити дві базових технології, на яких формуються всі інші і які можна суміщати між собою для отримання складних мультипористих структур. Метод отримання пористого кремнію при травленні в хімічному розчині без прикладання електричного потенціалу називають SE-процесом (Stain Etching) або неоднорідним хімічним травленням, є найпростішим з технологічної точки зору, тому що не потребує створення складних хімічних реакторів. Застосування електричного потенціалу під час електрохімічної обробки кремнію є відмінною рисою другого методу отримання пористого кремнію, він дає додаткову можливість змінювати структуру і глибину отримуваних плівок під час процесу травлення. Даний процес називають анодним травленням (anodic etching), тому що пластина кремнію в цій схемі отримання пористого кремнію виступає в якості анода. На рис. 2. зображена класична коралоподібна модель пористого кремнію, яка створюється стандартним електрохімічним методом.

мання пористого кремнію, він дає додаткову можливість змінювати структуру і глибину отримуваних плівок під час процесу травлення. Даний процес називають анодним травленням (anodic etching), тому що пластина кремнію в цій схемі отримання пористого кремнію виступає в якості анода. На рис. 2. зображена класична коралоподібна модель пористого кремнію, яка створюється стандартним електрохімічним методом.

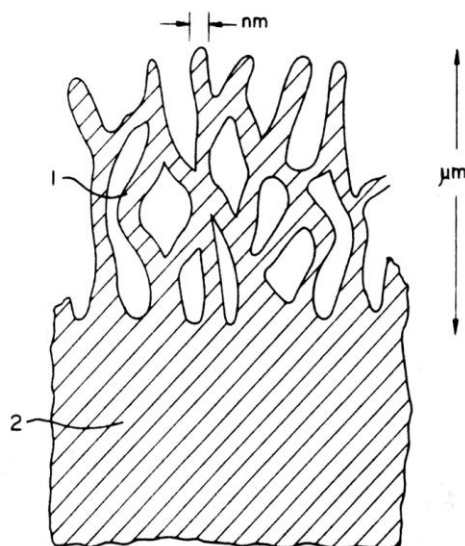


Рис. 2. Коралоподібна структура пористого кремнію, яка створюється стандартними електрохімічними методами. 1- пористий кремній, 2 – підкладка кремнію

Такі параметри шарів пористого кремнію як пористість і товщина, а для технологічного процесу – швидкість росту і склад електроліту, можна вважати основними при створенні технологічного процесу. При створенні моделі технологічного процесу найважливішими є залежність цих параметрів від температури, густини анодного струму, концентрації електроліту, тривалості анодної обробки і ряду інших умов проведення електро-хімічного травлення. На рис. 3. представлена модель зрізу пористого кремнію разом з моделлю приблизної ширини забороненої зони, від суцільної матриці кристала підкладки, через весь пористий кремній, яка змінюється від 1,12 eV до 1,6 eV ($\text{Si-Eg}=1.12\text{eV}$, пористий кремній – $\text{Eg}=1,6\text{ eV}$ при 273 K).

Формування фронтального шару ФЕП на основі шару ПК може проводитись як у хімічному так і у електрохімічному режимі [23]. Дотепер вже відомо ряд більш досконалих методів одержання шарів ПК, хоча широко використовується лише електрохімічний метод або анодування на постійному струмі в електролітах на основі фтористоводневої кислоти, та хімічний метод травлення в суміші HF-HNO_3 – електролітах, з додаванням різного типу компонентів для створення ефективних і рентабельних технологічних процесів. Особливість всіх методик полягає в тому, що технологічний процес проводиться в спеціальних тефлонових реакторах [24], конструкція яких

забезпечує захист навколишнього простору, тому що в якості електроліта при технологічному процесі застосовується розчин фтористоводневої кислоти із різним співвідношенням компонентів [25].

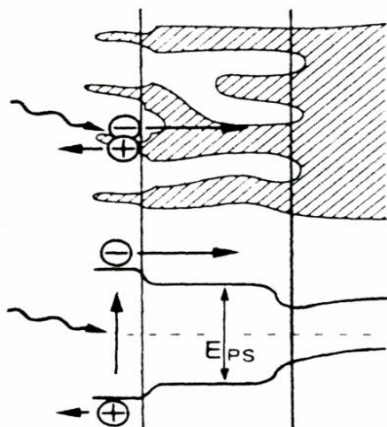


Рис. 3. Модель зрізу пористого кремнію разом з шириною забороненої зони, від суцільної матриці кристала підкладки через весь пористий кремній, яка змінюється від 1,12 eV до 1,6 eV (Si-Eg=1.12eV, пористий кремній – Eg=1,6 eV при 273 K)

Не дивлячись на велику кількість робіт [23, 24] до теперішнього часу власне технологічний процес утворення пор при анодному травленні кремнієвої підкладки для отримання текстур фронтальної поверхні сонячного елемента досліджений не достатньо.

Вплив електроліту, складових компонентів і його фізико-хімічних властивостей на результати травлення кремнію необхідно розглядати окремо внаслідок його важливості у вивченні технологічного процесу формування шарів ПК. В цьому аспекті наступний перелік параметрів електроліту можна розглянути як основний:

- концентрація фтористоводневої кислоти;
- тип і концентрація інших компонентів складових розчину травлення;
- окислювальна здатність;
- рН;
- питомий опір електроліту;
- в'язкість; змочуваність.

На рис. 4. зображена схема отримання ПК рідинним методом, де в якості електроліту використовується суміш фтористоводневої кислоти з етанолом ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=10:2$) чи водою в різних відсотках, з позначенням елементів структури електрохімічної комірки-ванни.

Відомі альтернативні способи управління процесами зародження пор на поверхні кремнієвої підкладки, до яких можна віднести: – лужне травлення зі створенням на поверхні кремнію штучних центрів нуклеації (зародження) пор; – дифузійне легування, з створенням більшої (n^+) або інверсної (p^- тип) провідності; іонну імплантацію та інше. Методи розглянуті вище підходять більше для n -типу кремнію, ніж для p -типу, так як в n -типі кремнію мала кількість носіїв заряду – дірок, є основа для протікання електрохімічної реакції в напівпровіднику.

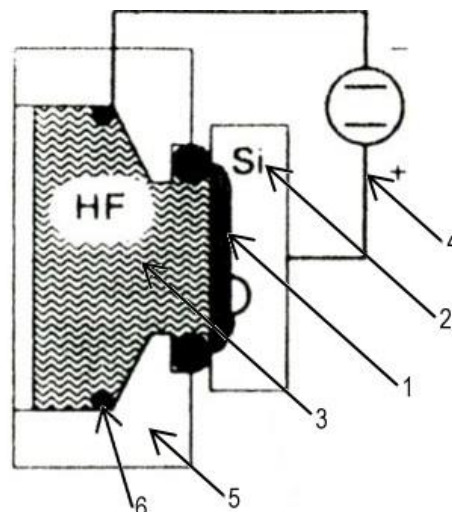


Рис. 4. Схема отримання ПК рідинним методом, де в якості травника використовується фтористоводнева кислота 1 – ущільнювач між електролітом на основі фтористоводневої кислоти і кремнієвим зразком; 2 – кремнієвий зразок; 3 – електроліт на основі фтористоводневої кислоти; 4 – лінія анодування кремнію; 5 – фторопластовий корпус електрохімічної комірки-ванни; 6 – частина контрелектроду

На рис. 5. також схематично зображено згенеровану модель ПК з наномірними розмірами пор, виглядом пор отриманого нанопористого кремнію, також зображено стінку пори і рух носіїв в порах

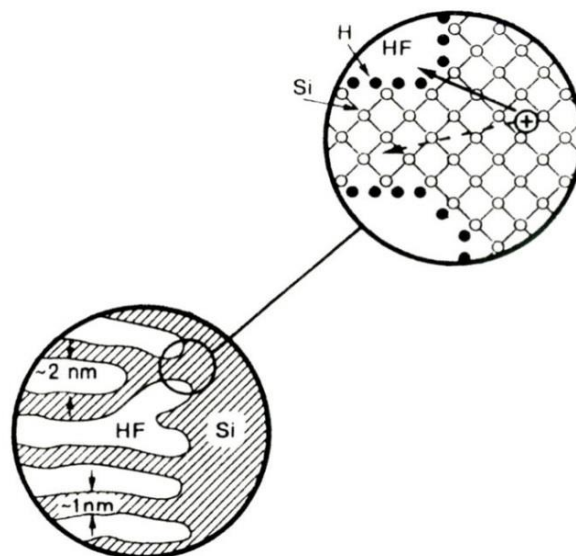


Рис. 5. Модель ПК з наномірними розмірами пор: а – вигляд пор отриманого нанопористого кремнію; б – зображено стінку пори в кремнію, електроліт в порі на основі HF і рух носіїв в кристалічній ґратці кремнію

Тому, для отримання функціонального ПК на фронтальній поверхні сонячного елемента необхідне проведення ряду спеціальних досліджень, які дозволять розширити уявлення про механізми по-

ротування при анодному травленні, і додатково згенерувати нові, і розвинути старі, методи управління процесом електрохімічного травлення кремнію.

6. Висновки

Дослідження всіх стадій формування пористої структури на основі вибраної моделі і виявлення закономірностей, які впливають на характеристики отримуваних нано-, мезо-, макропор є дуже важливі, оскільки більшість параметрів пористих шарів закладається власне на стадії формування нуклеаційних (затравочних) центрів, а це дуже точно може відобразити тільки декількома відомими моделями пороутворення. Серед відібраних і використовуваних нами (які можна використовувати при створенні фронтальних поверхонь сонячних елементів можна вважати найперспективнішими), це є моделі Лехманна (Lehmann) [17, 18, 20] і моделі Жанга (Zhang) [19], про які згадувалося раніше. Власне використання цих моделей посприяє створенню ефективного та рентабельного покриття на основі пористого кремнію, яке буде максимально адаптоване до процесів створення кремнієвих сонячних елементів.

Використання шарів ПК, отриманих на основі модельного представлення, спростить технологічний цикл, зменшить вартість виробу та підвищить експлуатаційні характеристики, тобто дозволить підвищити ефективність технології виготовлення сонячних елементів.

Література

1. Liena, S.-Y. Tri-layer antireflection coatings ($\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2$) for silicon solar cells using a sol-gel technique [Text] / S.-Y. Liena, D.-S. Wu, W.-C. Yeh // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2006. – Vol. 90, Issue 16. – P. 2710–2719. doi: 10.1016/j.solmat.2006.04.001
2. Canham, L. T. Porous silicon multilayer optical waveguides [Text] / L. T. Canham // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 57. – P. 1046–1048.
3. Prokes, S. M. SiH_x excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence [Text] / S. M. Prokes, O. J. Glemboki, V. M. Bermudez, R. Kaplan // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45, Issue 23. – P. 13788. doi: 10.1103/physrevb.45.13788
4. Brandt, M. S. Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures [Text] / M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, M. Cardona // *Solid State Commun.* – 1992. – Vol. 81. – P. 307.
5. Koch, F. Porous Silicon: Material, Technology and Devices [Text] / F. Koch // *MRS Symp.* – 1993. – Vol. 298. – P. 319.
6. Witten, T. A. Diffusion-limited aggregation [Text] / T. A. Witten, L. M. Sander // *Physical Review B*. – 1983. – Vol. 27, Issue 9. – P. 5686–5697. doi: 10.1103/physrevb.27.5686
7. Smith, R. L. Generalized model for the diffusion-limited aggregation and Eden models of cluster growth [Text] / R. L. Smith, S. D. Collins // *Physical Review A*. – 1989. – Vol. 39, Issue 10. – P. 5409–5413. doi: 10.1103/physreva.39.5409
8. Parkhutik, V. P. Theoretical modeling of porous oxide growth on aluminium [Text] / V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1992. – Vol. 25, Issue 8. – P. 1258–1263. doi: 10.1088/0022-3727/25/8/017

9. Carstensen, J. A model for current-voltage oscillations at the silicon electrode and comparison with experimental results [Text] / J. Carstensen, R. Prange, H. Foil // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1999. – Vol. 146, Issue 3. – P. 1134–1140. doi: 10.1149/1.1391734
10. Valance, A. Theoretical model for early stages of porous silicon formation from n- and p-type silicon substrates [Text] / A. Valance // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 55, Issue 15. – P. 9706–9715. doi: 10.1103/physrevb.55.9706
11. Kang, Y. Dissolution mechanism for p-Si during porous silicon formation [Text] / Y. Kang, J. Jorne // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1997. – Vol. 144, Issue 9. – P. 3104–3110. doi: 10.1149/1.1837966
12. Chazalviel, J.-N. Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding [Text] / J.-N. Chazalviel, R. B. Wehrspohn, F. Ozanam // *Materials Science and Engineering B*. – 2000. – Vol. 69-70. – P. 1–10. doi: 10.1016/s0921-5107(99)00285-8
13. Emel'yanov, V. I. Defect-deformation mechanism of spontaneous nucleation of an ensemble of pores in solids and its experimental verification [Text] / V. I. Emel'yanov, K. I. Eremin, V. V. Starkov // *Quantum Electronics*. – 2002. – Vol. 32, Issue 6. – P. 473–475. doi: 10.1070/qe2002v032n06abeh002225
14. Емельянов, В. И. Самоорганизация упорядоченных дефектно-деформационных микро- и наноструктур на поверхности твердых тел под действием лазерного излучения [Текст] / В. И. Емельянов // *Квант, электроника*. – 1999. – Том. 28, № 7. – С. 2–18.
15. Walgraef, D. Deformation patterns in thin films under uniform laser irradiation [Text] / D. Walgraef, N. M. Ghoniem, J. Lauzeral // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56, Issue 23. – P. 15361–15377. doi: 10.1103/physrevb.56.15361
16. Emel'yanov, V. I. Generation-Diffusion-Deformational Instabilities and Formation of Ordered Defect Structures on Surfaces of Solids under the Action of Strong Laser Beams [Text] / V. I. Emel'yanov // *Laser Physics*. – 1992. – Vol. 2, Issue 4. – P. 389–466.
17. Lehmann, V. The physics of macropore formation in low doped n-type silicon [Text] / V. Lehmann // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1993. – Vol. 140, Issue 10. – P. 2836–2843. doi: 10.1149/1.2220919
18. Lehmann, V. The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon [Text] / V. Lehmann, S. Ronnebeck // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1999. – Vol. 146, Issue 8. – P. 2968–2975. doi: 10.1149/1.1392037
19. Zhang, X. G. Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon [Text] / X. G. Zhang // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151, Issue 1. – P. 69–80. doi: 10.1149/1.1632477
20. Lehmann, V. Porous silicon formation: A quantum wire effect [Text] / V. Lehmann, U. Gosele // *Applied Physics Letters*. – 1991. – Vol. 58, Issue 8. – P. 856–858. doi: 10.1063/1.104512
21. Kompan, M. E. Observation of a compressed state of the quantum wire material in porous silicon by the method of Raman scattering [Text] / M. E. Kompan, E. G. Kuzminov, V. Kulik // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 1996. – Vol. 64, Issue 10. – P. 748–753.
22. Starkov, V. V. Dielectric porous layer formation in Si and Si/Ge by local stain etching [Text] / V. V. Starkov, E. A. Starostina, A. F. Vyatkin, V. T. Volkov // *Physica status solidi (a)*. – 2000. – Vol. 182, Issue 1. – P. 93–96. doi: 10.1002/1521-396x(200011)182:1<93::aid-pssa93>3.0.co;2-8
23. Yerokhov, V. Yu. Porous silicon in solar cell structures: A review of achievements and modern directions of further use [Text] / V. Yu. Yerokhov, I. I. Melnyk // *Journal: Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 1999. – Vol. 3, Issue 4. – P. 291–322. doi: 10.1016/s1364-0321(99)00005-2

24. Huang, Y. M. Porous silicon based solar cells [Text] / Y. M. Huang, Q.-L. Ma, M. Meng // Materials Science Forum. – 2011. – Vol. 663-665. – P. 836–839.

doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.663-665.836

25. Foil, H. Formation and application of porous silicon [Text] / H. Foil, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse // Materials Science and Engineering R. – 2002. – Vol. 39. – P. 93–141.

References

1. Liena, S.-Y., Wuua, D.-S., Yeh, W.-C. (2006). Tri-layer antireflection coatings (SiO₂/SiO₂-TiO₂/TiO₂) for silicon solar cells using a sol-gel technique. Solar Energy Materials & Solar Cells, 90 (16), 2710–2719. doi: 10.1016/j.solmat.2006.04.001

2. Canham L. T. (1990). Porous silicon multilayer optical waveguides. Appl. Phys. Lett, 57, 1046.

3. Prokes, S. M., Glembocki, O. J., Bermudez, V. M., Kaplan, R. (1992). SiHx excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence. Physical Review B, 45 (23), 13788. doi: 10.1103/physrevb.45.13788

4. Brandt, M. S., Fuchs, H. D., Stutzmann, M., Weber, J., Cardona, M. (1992). Structural and Optical Properties of Porous Silicon Nanostructures. Solid State Commun, 81, 307.

5. Koch, F. (1993). Porous Silicon: Material, Technology and Devices. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 298, 319.

6. Witten, T. A., Sander, L. M. (1983). Diffusion-limited aggregation. Physical Review B, 27 (9), 5686–5697. doi: 10.1103/physrevb.27.5686

7. Smith, R. L., Collins, S. D. (1989). Generalized model for the diffusion-limited aggregation and Eden models of cluster growth. Physical Review A, 39 (10), 5409–5413. doi: 10.1103/physreva.39.5409

8. Parkhutik, V. P., Shershulsky, V. I. (1992). Theoretical modeling of porous oxide growth on aluminium. Journal of Physics D: Applied Physics, 25 (8), 1258–1263. doi: 10.1088/0022-3727/25/8/017

9. Carstensen J., Prange, R., Foil, H. (1999). A model for current-voltage oscillations at the silicon electrode and comparison with experimental results. Journal of The Electrochemical Society, 146 (3), 1134–1140. doi: 10.1149/1.1391734

10. Valance, A. (1997). Theoretical model for early stages of porous silicon formation from n- and p-type silicon substrates. Physical Review B, 55 (15), 9706–9715. doi: 10.1103/physrevb.55.9706

11. Kang, Y., Jorne, J. (1997). Dissolution mechanism for p-Si during porous silicon formation. Journal of The Electrochemical Society, 144 (9), 3104–3110. doi: 10.1149/1.1837966

12. Chazalviel, J.-N., Wehrspohn, R. B., Ozanam, F. (2000). Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding. Materials Science and

Engineering (B), 69-70, 1–10. doi: 10.1016/s0921-5107(99)00285-8

13. Emel'yanov, V. I., Eremin, K. I., Starkov, V. V. (2002). Defect-deformation mechanism of spontaneous nucleation of an ensemble of pores in solids and its experimental verification. Quantum Electronics, 32 (6), 473–475. doi: 10.1070/qe2002v032n06abeh002225

14. Emel'yanov, V. I. (1999). Samoorganizacija uporjadochennyh defektno-deformacionnyh mikro- i nanostruktur na poverhnosti tverdyh tel pod dejstviem lazernogo izlucheniya. Kvant, elektronika, 27 (7), 2–18.

15. Walgraef, D., Ghoniem N. M., Lauzeral, J. (1997). Deformation patterns in thin films under uniform laser irradiation. Physical Review B, 56 (23), 15361–15377. doi: 10.1103/physrevb.56.15361

16. Emel'yanov, V. I. (1992). Generation-Diffusion-Deformational Instabilities and Formation of Ordered Defect Structures on Surfaces of Solids under the Action of Strong Laser Beams. Laser Physics, 2 (4), 389–466.

17. Lehmann, V. (1993). The physics of macropore formation in low doped n-type silicon. Journal of The Electrochemical Society, 140 (10), 2836–2843. doi: 10.1149/1.2220919

18. Lehmann, V., Ronnebeck, S. (2004). The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon. Journal of The Electrochemical Society, 146 (8), 2968–2975. doi: 10.1149/1.1392037

19. Zhang, X. G. (2004). Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon. Journal of The Electrochemical Society, 151 (1), 69–80. doi: 10.1149/1.1632477

20. Lehmann, V., Gosele, U. (1991). Porous silicon formation: A quantum wire effect. Applied Physics Letters, 58 (8), 856–858. doi: 10.1063/1.104512

21. Kompan, M. E., Kuzminov, E. G., Kulik, V. (1996). Observation of a compressed state of the quantum wire material in porous silicon by the method of Raman scattering. Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, 64 (10), 748–753.

22. Starkov, V. V., Starostina, E. A., Vyatkin, A. F., Volkov, V. T. (2000). Dielectric porous layer formation in Si and Si/Ge by local stain etching. Physica status solidi (a), 182 (1), 93–96. doi: 10.1002/1521-396x(200011)182:1<93::aid-pssa93>3.0.co;2-8

23. Yerokhov, V. Yu., Melnyk, I. I. (1999). Porous silicon in solar cell structures: A review of achievements and modern directions of further use. Journal: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 3 (4), 291–322. doi: 10.1016/s1364-0321(99)00005-2

24. Huang, Y., Ma, Q.-L., Meng, M. (2011). Porous silicon based solar cells. Materials Science Forum, 663-665, 836–839. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.663-665.836

25. Foil, H., Christophersen, M., Carstensen, J., Hasse, G. (2002). Formation and application of porous silicon. Materials Science and Engineering (R), 39, 93–141.

Дата надходження рукопису 25.02.2015

Єрохов Валерій Юрійович, доктор технічних наук, доцент, кафедра Напівпровідникової електроніки, Національний університет „Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013
E-mail: v.yerokhov@gmail.com